

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168218

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

C08J 9/26
C08J 9/26
B01D 71/34
D01D 5/24
D01F 6/12

(21)Application number : 08-329387

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 10.12.1996

(72)Inventor : YOSHIDA HITOSHI
TAKAMURA SHOICHI

(54) POROUS VINYLIDENE FLUORIDE RESIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a porous film which is excellent in chemical resistance and mechanical strengths, comprises thick-walled hollow yarns suitable for treating a high-viscosity liq., and has a high water permeability by forming a vinylidene fluoride resin film comprising hollow yarns and having a specified thickness and a specified relation between the bubble point and the water permeation rate (per unit thickness).

SOLUTION: This film has a thickness of 0.5mm or higher, and when the bubble point (kgf/cm²) is 0.8, 1.1, or 3.4, then the amt. of permeated water is 4.3 or higher, 1.1 or higher, or 0.4 or higher, respectively. The film is dense, skinless, and isotropic, comprises a homogeneous network structure, and has an average pore size of 0.01 μ m or higher and a porosity of 50% or higher. The film is obt'd. from a vinylidene fluoride homo- or copolymer, a homopolymer being pref., by thermally melting a mixture comprising the polymer, an org. liq., and an inorg. fine powder at a resin temp. of 235°C or higher, extruding the melt into hollow yarns, and causing the extrudate to run freely for at least 20cm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of
rejection] 29.03.2005

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's 2005-07590
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's 27.04.2005
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-168218

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	F I	
C 0 8 J 9/26	1 0 2	C 0 8 J 9/26	1 0 2
	C E W		C E W
B 0 1 D 71/34		B 0 1 D 71/34	
D 0 1 D 5/24		D 0 1 D 5/24	A
D 0 1 F 6/12		D 0 1 F 6/12	Z
		審査請求 未請求 請求項の数2	O L (全 6 頁)
(21)出願番号	特願平8-329387	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成8年(1996)12月10日	(72)発明者	吉田 均 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内
		(72)発明者	高村 正一 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜

(57)【要約】

【課題】 耐圧性のある肉厚の中空糸で、かつ高い透水量を示す均質な多孔構造の膜を提供する。

【解決手段】 中空糸状膜の製造にあたり、フッ化ビニリデン系樹脂と有機液状体および無機微粉体の混合物を、樹脂温度235℃以上で加熱溶融して押し出したのち、20cm以上空走させてから形状固定する。

【効果】 液が高粘性のため高強度な肉厚の膜でかつ高い透水量の膜が必要だったビール酵母の濾過、アミノ酸・糖の精製等の使用に適する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 膜厚が0.5mm以上であり、バブルポイントと膜厚換算した透水量の関係が図-1の曲線上およびそれより上側の範囲内にあることを特徴とする中空糸状のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜。

【請求項2】 フッ化ビニリデン系樹脂、有機液状体および無機微粉体の混合物を、樹脂温度235℃以上で加熱溶解して中空糸状に押し出したのち、20cm以上空走させることを特徴とする中空糸状フッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ化ビニリデン系樹脂からなり、優れた耐薬品性と優れた汚過性能、優れた機械的物性を備え、かつ、高粘性の液を処理するのに必要な耐圧性のある肉厚の中空糸でありながら高い透水量を有する多孔膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フッ化ビニリデン系樹脂は、耐薬品性、耐熱性、優れた機械的物性を要求される多孔膜の素材として使用されている。このフッ化ビニリデン系樹脂からなる多孔膜に関して、これまでいくつかの技術が開示されているが、これらのほとんどはスキン層を有する異方性構造の多孔膜に関するものである。たとえば、特開昭60-97001号公報には網目状組織を形成した多孔膜を得る方法が開示されているが、湿式製膜法であるため、得られる膜の機械的強度が充分とはいえない。一方、特開平3-21535号公報にはフッ化ビニリデン系樹脂、有機液状体および無機微粉体を混合し、熔融成形により多孔膜を得る方法が開示されている。しかしこの方法で耐圧性のある肉厚の多孔膜を製造しようとすると、充分な透水量が得られないという問題点があった。

【0003】以上のように、従来技術においては、機械的強度に優れ、肉厚でかつ高い透水量を示す中空糸状の多孔膜を得ることはできなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐薬品性と機械的強度に優れ、高粘性の液処理に適した耐圧性の肉厚中空糸でありながら、高い透水量を有するフッ化ビニリデン系多孔膜を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、膜厚が0.5mm以上であり、バブルポイントと膜厚換算した透水量の関係が図-1の曲線上およびそれより上側の範囲内にあることを特徴とする中空糸状のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜に関する。さらにこの発明は、フッ化ビニリデン系樹脂、有機液状体および無機微粉体の混合物を、樹脂温度235℃以上で加熱溶解して中空糸状に押し出したのち、20cm以上空走させることを特徴とする中空

糸状のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製造方法に関する。

【0006】この発明の膜は、0.5mm以上の膜厚を有する耐圧性に優れた肉厚の中空糸状膜である。高粘性の液体を効率よく汚過処理するためには、内径が大きく、耐圧性のある肉厚の膜が必要である。膜厚は好ましくは0.5~1mm、さらに好ましくは0.5~0.8mmである。肉厚であるため、従来の中空糸より太く、この発明の膜の外径は約1.5~4.5mmである。

【0007】膜厚が0.5mm以上でありながら、透水量が大きい点がこの発明の膜の特徴である。すなわち、膜のバブルポイントと膜厚換算した透水量の関係を示す図-1において、この発明の膜は曲線上およびそれより上側の範囲内にある。顕微鏡で観察すると、この発明の膜は緻密なスキン層を持たない均一な網状構造からなる等方性膜である。また、膜表面の網状構造の平均孔径は0.01μm以上で、気孔率は50%以上である。

【0008】本発明に用いられるフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンホモポリマーおよびフッ化ビニリデン共重合体が挙げられ、フッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニリデンと、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化塩化エチレン、またはエチレンから選ばれた一種以上との共重合体が挙げられるが、好ましくはフッ化ビニリデンホモポリマーが用いられる。

【0009】以下、本発明の多孔膜の製造例について説明する。まず、フッ化ビニリデン系樹脂、有機液状体および無機微粉体を混合する。膜形成ポリマーとして、上記フッ化ビニリデン系樹脂の一種類、またはこれらの混合物が用いられるが、フッ化ビニリデン共重合体の重量平均分子量(Mw)は、100,000~600,000であることが好ましい。Mwが100,000未満では、得られる多孔膜の伸びが50%以下の脆いものとなりやすい。一方、Mwが600,000を超える場合は、熔融時の流動性が小さくなり、成形性に悪影響を及ぼす上に、得られる膜の表面の平均孔径が小さくなって開孔面積が減少し、充分な透過性能が得られにくい。

【0010】有機液状体としては、熔融成形時に液体であり、かつ、無機微粉体に対し不活性なものが用いられる。また、有機液状体は、溶解パラメータ(SP値)が8.4~10.5の範囲のものが好ましく用いられる。この範囲のものをを用いることにより、有機液状体は熔融成形時に適度にフッ化ビニリデン系樹脂と相溶し、冷却固化時には大半が無機微粉体表面に吸着した状態を形成する。この結果、成形性と無機微粉体の抽出性が良好で、機械的強度に優れた多孔膜が得られる。さらに好ましくは、SP値が8.4~9.9のものが用いられる。本発明に用いられるSP値が8.4~10.5の有機液状体の例としては、フタル酸ジエチル(DEP)、フタル酸ジブチル(DBP)、フタル酸ジオクチル(DnO

P)およびフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DOP)等のフタル酸エステルやリン酸エステル等が挙げられる。これらのうち、特にフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジブチル、およびこれらの混合物が好ましい。

【0011】本発明に用いられる無機微粉体は、有機液状体を保持する担体としての機能を持ち、かつマイクロ相分離の核としての機能を持つものである。すなわち、溶融成形時に有機液状体の遊離を防止し、成形を容易にするものであり、マイクロ相分離の核として有機液状体を高度にマイクロ分散させ、有機液状体の凝集を高度に防止する働きを持つ。さらに、抽出されて空孔を形成する働きを持つ。無機微粉体としてはシリカが好ましい。特に疎水性のシリカが好ましい。疎水性シリカとは、親水性シリカの表面のシラノール基をジメチルシランやジメチルジクロロシラン等の有機ケイ素化合物と化学的に反応させ、親水性シリカの表面をメチル基等で置換し疎水化させたシリカをいう。疎水性シリカは、平均一次粒径が $0.005\sim0.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $30\sim500\text{m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、粉体が完全に濡れるメタノールの容量%(MW値)が30%以上であることが好ましい。疎水性シリカを用いることにより、シリカ同士の凝集がなくなり、また疎水性であるフッ化ビニリデン系樹脂および有機液状体との親和性が、親水性のシリカを用いる場合に比べて増加するので、無機微粉体のより高度なマイクロ分散が達成される。その結果、マクロポイドの生成が防止され、マクロポイドのない、より微細で均一な三次元の多孔構造を持ったフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜が生成されたと考えられる。

【0012】原材料の配合割合は、フッ化ビニリデン系樹脂35～50重量%、有機液状体30～45重量%、無機微粉体20～30重量%の範囲から選ばれる。フッ化ビニリデン系樹脂が35重量%未満では充分な強度の膜が得られにくく、50重量%を超えると気孔率の低い多孔膜となり、透水量が低くなる傾向にある。有機液状体が30重量%未満では、有機液状体の空孔形成に対する寄与が低下し、得られる多孔膜の気孔率が低下する。一方、有機液状体が45重量%を超えると、機械的強度の高い多孔膜が得られにくい。また、無機微粉体が少なすぎたり多すぎたりすると、膜の成形時に好ましくない影響を与える。

【0013】本発明に供せられる膜形成用混合物は、主にフッ化ビニリデン系樹脂、無機微粉体、有機液状体の3成分から構成される。しかしながら、他に本発明の効果を大きく阻害しない範囲で、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、成形助剤等を必要に応じて添加することは何ら差し支えない。これら3成分の混合には、ヘンシェルミキサー、Vブレンダー、リボンブレンダー等の配合機を用いた通常の混合方法で充分である。3成分の混合順序としては、3成分を同時に混合するよりも、

まず無機微粉体と有機液状体を混合して、無機微粉体に有機液状体を十分に吸着させ、次いでフッ化ビニリデン系樹脂を配合して混合する方法が、溶融成形性の向上、得られる多孔膜の気孔率および機械的強度の向上に有効である。この混合物は、押出機、バンバリーミキサー、2本ロール、ニーダー等の溶融混練装置により混練される。得られた混練物は、中空のダイスを用いた溶融成形法により中空糸状に成形される。また、混合物を押出機、ニーダー等の混練・押出の両機能を有する装置により直接成形する事も可能である。

【0014】本発明においては、この混合物を溶融混練ないし押出成形する際の混合物の温度(樹脂温度)を、少なくとも 235°C 以上にする事が必要である。 235°C 未満であると、微細孔の形成時の均一性に劣り、その結果、多孔膜の透水量が低下してしまう。さらに本発明では、この混合物を溶融押出しした直後の空走距離(ダイスと冷却槽の距離)は、 20cm 以上であることが必要である。 20cm 未満では樹脂が急冷され、膜表面にスキン層が形成されて透水量が低くなってしまう。冷却槽では、最終的な糸形状の固定が行われる。使用する冷却媒体としては、水または各種の可塑剤が望ましいが、冷却槽にかえて冷却された気体を接触させる方式を採用することもできる。

【0015】本発明では、溶融成形法により、上記混合物は 0.5mm 以上の肉厚の膜に成形される。従来の $0.025\sim0.30\text{mm}$ の肉薄膜の成形では、紡糸条件に関係なく比較的均一な膜が得られる。しかし、厚みが 0.5mm 以上の肉厚の中空糸については、樹脂温度 235°C 以上で加熱溶融し、 20cm 以上の空走距離を取ることが、均一な微細孔を持ち、表面スキン層のない高い透水量の膜を得るために必要である。

【0016】得られた膜はそのまま、また、有機液状体を除いた無機微粉体を含む親水性多孔膜、またさらに有機液状体と無機微粉体を除いた疎水性多孔膜の状態で、モジュール等に組み込んで、汎用等の用途に供することができる。膜から有機液状体や無機微粉体を除去するには、溶剤抽出を行う。有機液状体の抽出に用いられる溶剤としては、メタノール、アセトン等が挙げられるが、特に塩化メチレン、トリクロルエチレン等のハロゲン系炭化水素が好ましい。無機微粉体の抽出に用いられる溶剤としては、苛性ソーダ、苛性カリのようなアルカリ水溶液が用いられる。また、苛性ソーダのアルコール溶液等を用いて、有機液状体と無機微粉体を同時に抽出することも可能である。さらに、孔径を大きくしたり、気孔率を高めるために、有機液状体、無機微粉体の一方または両方を抽出した多孔膜を延伸することもできる。

【0017】本発明は、その狭い孔径分布と複雑な網状構造により、耐薬品性、優れた透水性と透気性、および高い汎用性能を兼ね備えたマイクロフィルターを実現したものである。本発明による多孔膜は、その優れた耐薬品

性、機械的物性を利用して、ひまわり油、ナタネ油等の植物油の精製に使用することができる。また、液が高粘性のため高強度な肉厚の膜でかつ高い透水量の膜が必要だった鉱物油の精製、発酵プロセスおよび酵素プロセスからの有価物の回収、薬品の精製、ビール酵母の濾過、アミノ酸・糖の精製等に使用することができる。さらに、大量の水中の微粒子の除去を行うマイクロフィルターとして使用することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】次に実施例を示す。本例に示される諸物性は、次の測定方法によった。

①重量平均分子量 (Mw)

GPCによるポリスチレン換算分子量

GPC測定装置：東洋ソーダ製LS-8000、カラム：GMHXL、

溶媒：DMF、カラム温度：40℃

②溶解パラメータ (SP値)

次式により算出 (smallの式)

$SP値 = d \Sigma G / M$

d：比重、G：モル索引定数、M：グループの分子量

③粉体が完全に濡れるメタノールの容量% (MW値)

粉体0.2gをビーカーに採取し、純水50mlを加える。電磁攪拌しながら液面下へメタノールを加え、液面上に粉体が認められなかった点を終点とし、要したメタノール量から次式により算出する。

$MW値 = 100 \times Y / (50 + Y)$

Y：メタノール使用量 (ml)

④平均孔径 (μm) (ハーフトライ法)

ASTM F316-86により測定

⑤最大孔径 (μm) (バブルポイント法)

ASTM F316-86により測定

⑥膜厚換算透水量 (L/m²・hr・atm・25℃)

中空糸を20cmの長さに切り、25℃、差圧1kgf/cm²にて1分間の透水量を測定する。得られた透水量より次式にて膜厚換算透水量を算出する。

膜厚換算した透水量 = 透水量 × 膜厚 × 60 / (糸長 × 糸内径 × π)

⑦バブルポイント (kgf/cm²)

JIS K 3832により測定

試験液：エタノール

【0019】

【実施例1】MW値50%、平均一次粒径16μm、比表面積110m²/gの疎水性シリカ〔日本アエロジルR-972 (商品名)〕23.1重量%、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (SP値：8.9) 30.7重量%、フタル酸ジブチル (SP値：9.4) 6.2重量%をヘンシェルミキサーで混合し、これにMw=242,000のポリフッ化ビニリデン〔クレハKFポリマー#1000 (商品名)〕40.0重量%を添加し、再度ヘンシェルミキサーで混合した。この混合物を30m

mφ二軸押出機で混合し、ペレットにした。該ペレットを30mmφ二軸押出機を用いて、樹脂温度250℃にて熔融混練し、その後、外径5.8mmφ、内径3.5mmφのダイスを取り付けた中空糸製造装置にて、空走距離30cmで熔融押出しを行い、水槽で冷却を行い、外径3.9mmφ、内径2.6mmφの中空糸状に成形した。成形された中空糸を塩化メチレン中に1時間浸漬して、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)及びフタル酸ジブチルを抽出した後、乾燥させた。次いで、50%エチルアルコール水溶液に30分間浸漬し中空糸を親水化した。さらに、70℃、20%苛性ソーダ水溶液中に1時間浸漬して疎水性シリカを抽出した後、水洗し、乾燥した。

【0020】こうして得られた中空糸の特性を表-1、および表-2に示した。バブルポイントと膜厚換算した透水量の関係を見たところ、図-1の曲線の上側の範囲内にあった。

【0021】

【実施例2】MW値50%、平均一次粒径16μm、比表面積110m²/gの疎水性シリカ〔日本アエロジルR-972 (商品名)〕25.0重量%、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (SP値：8.9) 28.0重量%、フタル酸ジブチル (SP値：9.4) 7.0重量%をヘンシェルミキサーで混合し、これにMw=242,000のポリフッ化ビニリデン〔クレハKFポリマー#1000 (商品名)〕40.0重量%を添加し、再度ヘンシェルミキサーで混合した。この混合物を用いる以外は実施例1と同様にして中空糸膜を得た。

【0022】こうして得られた中空糸の特性を表-1、および表-2に示した。バブルポイントと膜厚換算した透水量の関係を見たところ、図-1の曲線の上側の範囲内にあった。

【0023】

【実施例3】MW値50%、平均一次粒径16μm、比表面積110m²/gの疎水性シリカ〔日本アエロジルR-972 (商品名)〕22.9重量%、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル) (SP値：8.9) 25.7重量%、フタル酸ジブチル (SP値：9.4) 6.4重量%をヘンシェルミキサーで混合し、これにMw=242,000のポリフッ化ビニリデン〔クレハKFポリマー#1000 (商品名)〕45.0重量%を添加し、再度ヘンシェルミキサーで混合した。この混合物を用いる以外は実施例1と同様にして中空糸膜を得た。

【0024】こうして得られた中空糸の特性を表-1、および表-2に示した。バブルポイントと膜厚換算した透水量の関係を見たところ、図-1の曲線の上側の範囲内にあった。

【0025】

【比較例1】ペレットを30mmφ二軸押出機を用いて、熔融混練する時の樹脂温度を230℃にて行った以外は

実施例1と同様にして中空糸膜を得た。こうして得られた中空糸の特性を表-1、および表-2に示した。バブルポイントと膜厚換算した透水量の関係が図-1の曲線より下方の範囲内となった。

【0026】

【比較例2】外径5.8mmφ、内径3.5mmφのダイスを取り付けた中空糸製造装置にて、熔融押出しを行

う時の空走距離を、10cmで行った以外は実施例2と同様にして中空糸膜を得た。こうして得られた中空糸の特性を表-1、および表-2に示したバブルポイントと膜厚換算した透水量の関係が図-1の曲線より下方の範囲内となった。

【0027】

【表1】

	組成比(重量%)				樹脂温度 (℃)	空走距離 (cm)
	シリカ	DOP	DBP	PVDF		
実施例 1	23.1	30.7	6.2	40.0	250	30
実施例 2	25.0	28.0	7.0	40.0	250	30
実施例 3	22.9	25.7	6.4	45.0	250	30
比較例 1	28.1	30.7	6.2	40.0	230	30
比較例 2	25.0	28.0	7.0	40.0	250	10

【0028】

【表2】

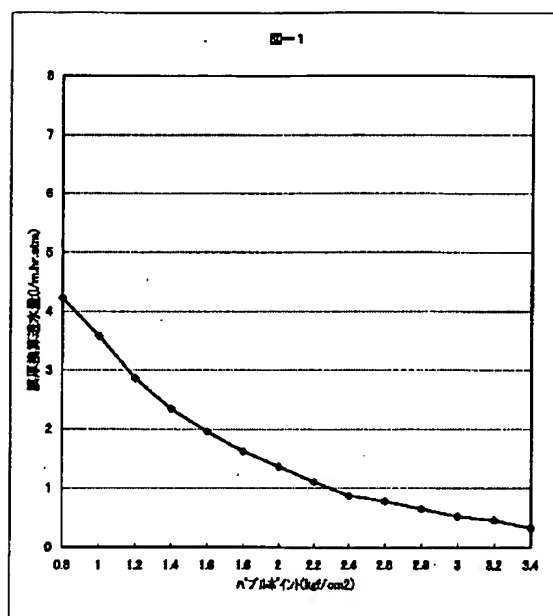
	外径/内径 (mm)	平均孔径 (μ)	A*7*44*17 (kgf/cm ²)	最大孔径 (μ)	膜厚換算透水量 (l/m ² ·hr·atm)
実施例 1	3.9 / 2.5	0.39	1.38	0.63	2.41
実施例 2	3.9 / 2.5	0.24	2.30	0.38	1.00
実施例 3	3.9 / 2.6	0.17	3.25	0.27	0.43
比較例 1	3.9 / 2.6	0.46	1.18	0.74	2.37
比較例 2	3.9 / 2.6	0.22	2.50	0.35	0.72

【0029】

【発明の効果】本発明により、優れた耐薬品性と、かつ、微細な孔からなる均一多孔構造を有し、高粘性の液

を処理するのに必要な耐圧性のある肉厚の中空糸でありながら、高い透水量を有するポリフッ化ビニリデン多孔膜が得られるようになった。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成9年1月28日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】膜のバブルポイントと膜厚換算した透水量の関係を示す図である。